

第四章 結果與討論

電解沉積氫氧基磷灰石於鈦金屬植體上，則需具備良好之結合力，以避免氫氧基磷灰石無法承受咬合力而造成氫氧基磷灰石自鈦金屬植體上剝落，且須避免三鈣磷酸鹽($\text{Ca}_3((\text{PO})_4)_2$ ，TCP)與二水磷酸氫鈣($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，DCPD)的產生，加速氫氧基磷灰石的分解，本章將分成三個部分：

1. 電解沉積HAp/CNT鍍層製程參數與結晶相、鍵結之的關係
2. 電解沉積HAp/CNT鍍層之硬度評估
3. 電解沉積奈HAp/CNT鍍層與鈦金屬之結合力評估
4. 電解沉積HAp/CNT鍍層之生物相容性評估

其結果與討論分述如下：

4-1 電解沉積氫氧基磷灰石製程參數之影響

4-1-1 氫氧基磷灰石鍍層之顯微結構分析

本實驗以場發射式電子顯微鏡FE-SEM觀察氫氧基磷灰石電鍍於鈦金屬片上之顯微結構，如圖4-1為 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液溫度 25°C 沉積氫氧基磷灰石於鈦金屬片上單層HAp鍍層SEM照片，圖4-2為 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液溫度 25°C 沉積氫氧基磷灰石於鈦金屬片上單層HAp鍍層SEM照片圖4-3為 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液溫度 25°C 沉積氫氧基磷灰石於鈦金屬片上單層HAp鍍層SEM照片。由圖4-1~4-3可以得知電流密度較小時($2\text{mA}/\text{cm}^2$)，沉績效率較差，使得表面鍍層較不緻密且其DCPD等雜相較多，

而電流密度較高時($4\text{mA}/\text{cm}^2$)，由於式(2)中的反應速率隨著電流密度增加而增加，伴隨而來的是試片表面易有氫氣泡的附著使得HAp不容易沉積，造成鍍層較為鬆散不均勻，而以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度所沉積之鍍層，由高倍率的照片可以看出鍍層是以緻密細長的平板狀(plate structure)晶體所組成，且在低倍率照片顯示鍍層相當均勻看不出基材裸露。

圖4-4為以 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 65°C 之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片，圖4-5為以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 65°C 之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片，圖4-6為以 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 65°C 之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片，我們可以發現電解液升溫後對於鍍層表面型態有顯著的影響，溫度對電沉積之影響和攪拌類似，因增加溫度是加速離子的動能增加陰極處之金屬離子濃度，可即時補充陰極因電沉積所減少之離子，使晶體生長速度較快，使原本平板狀的晶體變成較細長的針狀晶體(Needle-like structure)同時加大晶體面積。

圖4-6~圖4-12為各條件試片經由 300°C 燒結後之單層HAp鍍層SEM照片，燒結前後各條件試片表面型態並沒有差異。

圖4-13為以MPCVD成長之奈米碳管SEM照片，本實驗參照K. L. Ou^[33]之步驟進行CNT之沉積，經SEM觀察後，其管徑約為 $50\sim 70\text{nm}$ ，因此就型態上可以確定其為奈米碳管，其表面型態與K. L. Ou並無差異，但為求謹慎，另以FTIR進行鍵結分析作為確認；圖4-14為電泳沉積奈米碳管於鈦片表面

之SEM照片，與圖4-13作比較後，顯示以電泳沉積法可以成功的將奈米碳管鍍於鈦片上。

圖4-15~圖4-18分別為以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 25°C 與 65°C 之沉積條件之HAp/CNT鍍層，經過熱處理前後之SEM照片，與其他以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度沉積之試片表面型態並無差異，即電解液 25°C 時所沉積為平板狀，電解液 65°C 時為針狀晶體，顯示以CNT鍍層為底層並不會影響HAp的沉積與結晶，惟其均勻性較為不足。

4-1-2 氫氧基磷灰石之結晶型態分析

圖4-19為以各電流密度沉積、溶液未升溫、未經熱處理之單層HAp鍍層X光繞射圖，由圖中得知，電流密度由 $2\text{mA}/\text{cm}^2\sim 4\text{mA}/\text{cm}^2$ ，隨著電流密度的增加，DCPD之結晶相繞射峰強度將隨之減小，但HAp之結晶相並未出現；圖4-20為以各電流密度沉積、溶液未升溫、經熱處理之單層HAp鍍層X光繞射圖，由可以圖中得知，HAp結晶相繞射峰強度在各電流密度已出現隨著電流密度的增加而增強，且DCPD結晶相繞射峰強度已逐漸變小；圖4-21為以各電流密度沉積、溶液升溫 65°C 、未經熱處理之單層HAp鍍層X光繞射圖，我們可以發現，電解液升溫後所沉積的鍍層，不需經過燒結即產生HAp結晶相，但仍有Monetite等其他磷酸鹽之雜相；圖4-22為以各電流密度沉積、溶液升溫 65°C 、經熱處理之單層HAp鍍層X光繞射圖，顯示所有鍍層皆已轉變為HAp結晶相，繞射峰強度隨著電流密度增加而增強，且無其

他雜相存在；圖4-23為以各電流密度沉積、溶液升溫65°C、經熱處理之單層HAp鍍層X光繞射圖，由圖中可知，整體趨勢與前面所述雷同，但仔細觀察電解液升溫並經過熱處理後試片之X光繞射圖，發現依然存在Monetite磷酸鹽之雜相，顯示CNT對於HAp結晶有某些程度的影響。

4-1-3 HAp/CNT 鍍層之 FTIR 鍵結分析

圖4-23為3mA/cm²電流密度沉積條件之單層HAp鍍層FTIR分析圖，顯示鍍層存在OH⁻、H₂O、PO₃⁴⁻等離子，1200cm⁻¹~960cm⁻¹為非對稱P-O之振動吸收光譜，而HAp鍍層試片PO₃⁴⁻族之特徵峰值位於1032cm⁻¹，寬峰帶3650cm⁻¹~3055cm⁻¹與1648cm⁻¹附近表示為O-H之吸收峰，代表鍍層中有水分吸附，我們分別比較圖中熱處理前後兩條紅外線光譜，熱處理後之非對稱P-O之振動吸收光譜變強，在X光繞射分析中可以發現未熱處理之試片多由DCPD(CaHPO₄ · 2H₂O)所組成，而熱處理後之試片已完全為HAp(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)結晶，HAp中具有較多之PO₄³⁻成分因此有較強之吸收峰，另外，在3650cm⁻¹~3055cm⁻¹附近的O-H吸收峰，熱處理前為寬峰帶，為DCPD中H₂O之影響，熱處理後發現在3571cm⁻¹處峰值變的明顯，表示具有較佳之HAp磷灰石結晶相。

圖4-24為電泳沉積之CNT鍍層FTIR分析圖，由圖中可以發現1404cm⁻¹與1508cm⁻¹等C=C伸長鍵吸收峰，其為CNT之典型峰值^[34]，再與之前的SEM照片(圖4-14)相互映證，可以確定CNT已鍍於鈦片上，而在2930cm⁻¹的CH吸收

峰，顯示在電泳沉積的過程中，氫離子與鈦原子產生鍵結，將有助於CNT 吸附於鈦片上^[32]；圖4-25為3mA/cm²電流密度之沉積條件之HAp/CNTs 鍍層 FTIR分析圖，與圖4-23作比較，大致上沒有差異，在此發現，3571cm⁻¹處 O-H峰值不如圖4-23強，顯示CNT鍍層對於HAp結晶有某些程度上的影響。

4-2 HAp/CNT 鍍層之硬度評估

圖4-27為電解液25°C及各電流密度之沉積條件之單層HAp 鍍層硬度試驗，由圖中得知熱處理後之鍍層硬度值Hv381.32，平均值比熱處理前之硬度值Hv335.58高了約12%，因熱處理後之鍍層結構較為緻密，故硬度略為提升，圖4-28為電解液65°C及各電流密度之沉積條件之單層HAp 鍍層硬度試驗，由圖中得知，電解液升溫後所沉積之鍍層要比未升溫所沉積之鍍層結構來的緻密，故硬度會較高且以3mA/cm²電流密度所沉積之鍍層不論是否經過熱處理硬度皆比其他電流密度所沉積之鍍層來的高(最高為電流密度3mA/cm²、電解液65°C、經熱處理之試片，硬度為Hv481.57)。經比較圖4-27與圖4-28得知，電解液升溫後所沉積之鍍層與電解液未升溫所沉積之鍍層兩相比較，在兩者皆未熱處理時，升溫後之平均硬度Hv384.311，比未升溫之平均硬度Hv335.58高約12.7%；在兩者皆熱處理後，升溫後之平均硬度Hv381.32，比未升溫之平均硬度Hv407.7高約6.5%，雖然平均值成長較不顯著，但在3mA/cm²電流密度所沉積之鍍層，升溫後之硬度Hv481.57，比未升溫之硬度Hv386.35高約19.8%。

圖4-29為 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度之沉積條件HAp/CNT鍍層硬度試驗，圖中顯示，HAp/CNT複合鍍層之硬度顯然比HAp單層鍍層硬度較高，最高為Hv505.8(電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ ，電解液65℃，經300℃熱處理)，顯示CNT的確可以幫助增強HAp之機械性質。

4-3 HAp/CNT鍍層之附著力評估

圖4-30為電解液25℃及各電流密度之沉積條件之單層HAp 鍍層附著力試驗，由圖中可知，當電解液未升溫時，鍍層的附著力隨著電流密度的上升而增加，且燒結後之鍍層附著力亦上升，最高為 32.17MPa ；圖4-31為電解液25℃及各電流密度之沉積條件之單層HAp 鍍層附著力試驗，圖中顯示，電解液升溫後，電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ ，不管是否經過熱處理，皆有較佳的附著力，且經過熱處理後之鍍層附著力亦上升，最高為 29.57MPa 。由圖19~22之XRD中得知，電解液未升溫，表面型態皆為平板狀，鍍層中均含DCPD之結晶相，且隨著電流密度之增加DCPD之結晶相X光繞射強度亦隨著減弱，代表DCPD結晶相越強，則鍍層與鈦片間之附著力越差；電解液經65℃升溫後表面型態皆為針狀，大部分之鍍層皆轉化為HAp，但仍有少數之DCPD或其他雜相存在，其中僅有電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 之鍍層不包含DCPD結晶相，顯示DCPD結晶相確實會對鍍層之附著力產生影響，且平板狀結晶物之附著力較針狀結晶物佳。

圖4-32為 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度之沉積條件HAp、HAp/CNT鍍層附著力試

驗，由圖可知，HAp/CNT鍍層之附著力較單層HAp鍍層差最高僅25.04MPa，這是由於CNT之電泳沉積機制中為以 H^+ 為載子，使CNT泳向陰極，但當沉積結束後， H^+ 逸散，CNT與鈦片間僅以凡德瓦爾力鍵結，導至鍍層之附著力下降。

綜觀以上，電解沉積HAp/CNT鍍層附著力雖較HAp鍍層差，但比以電漿塗佈法^[17]所沉積之鍍層(17.3MPa)較佳，顯示電解沉積法適合於HAp之表面處理。

4-4 HAp/CNT 複合鍍層的生物相容性

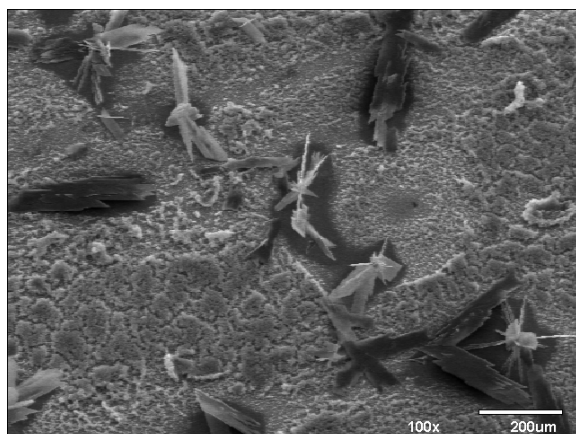
生醫材料或醫療器材直接或間接與人體接觸，基於安全上的考量，在發展的階段，或製成品材料及其製造過程有改變時，都必須通過適當的生物相容性評估，方可圓滿達成生醫材料或醫療器材在診斷或治療上的功能。

將細胞培養在材料上，觀察其生長現象是檢測材料的生物相容性的方法之一，圖為類成骨母細胞(Osteoblast-like cell, MG 63)，培養在鍍層，以掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察其生長的情形，HAp為表面活性生醫陶瓷，故其生物相容性已不需證實，本實驗針對CNT與HAp/CNT鍍層之細胞培養做分析。

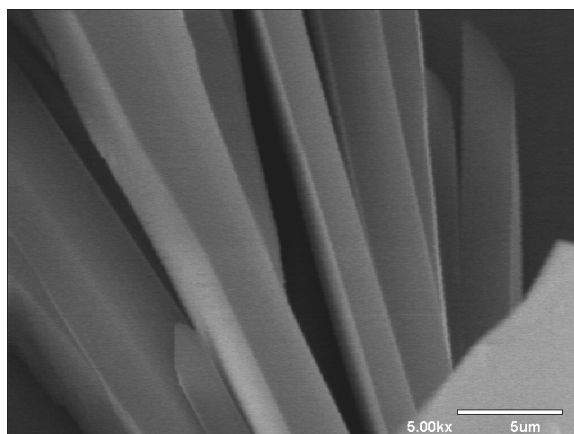
圖4-33為電泳沉積CNT鍍層細胞培養24小時之SEM照片，圖4-34為電泳沉積HAp/CNT鍍層細胞培養24小時之SEM照片，圖4-35為鈦片細胞培養24小時之SEM照片，得知如下：可觀察出細胞不僅貼附於CNT鍍層表面，其

細胞觸角也沿著CNT鍍層深處延伸，故顯示CNT鍍層能使類人類成骨細胞生長且層疊附著，並延伸出無數的觸角，HAp/CNT鍍層亦具有相同結果，且其細胞貼附性比鈦片佳，顯示其不具毒性可適用於生物醫學材料。



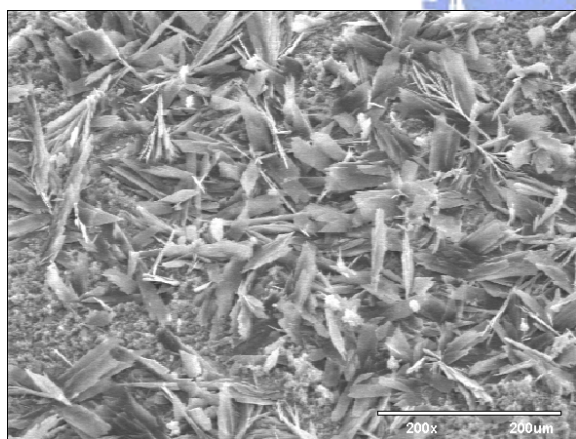


(a)

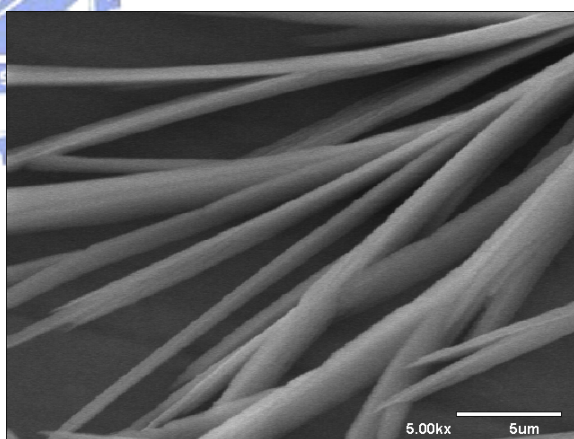


(b)

圖4-1 以 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 25°C 之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片

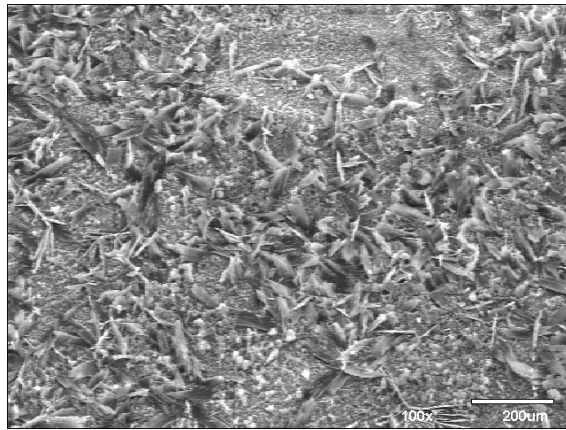


(a)

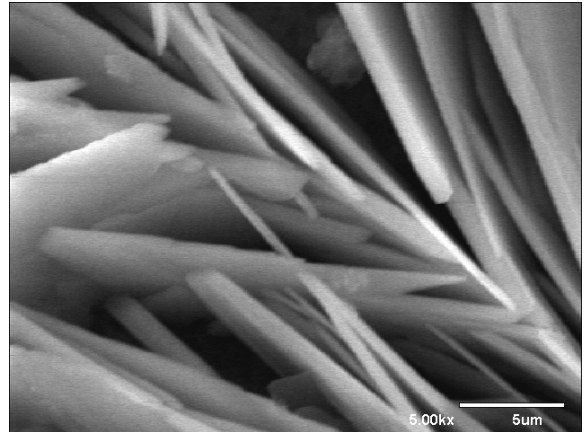


(b)

圖4-2 以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 25°C 之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片。

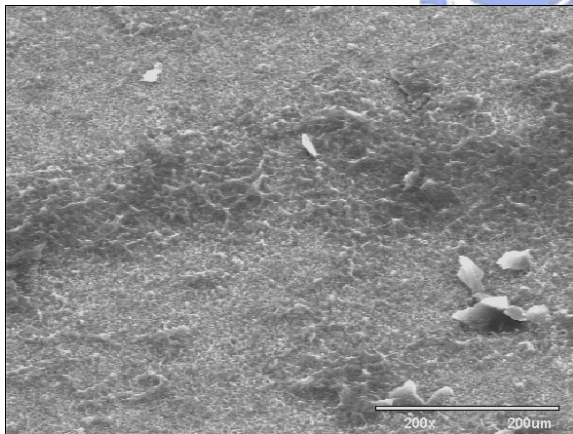


(a)

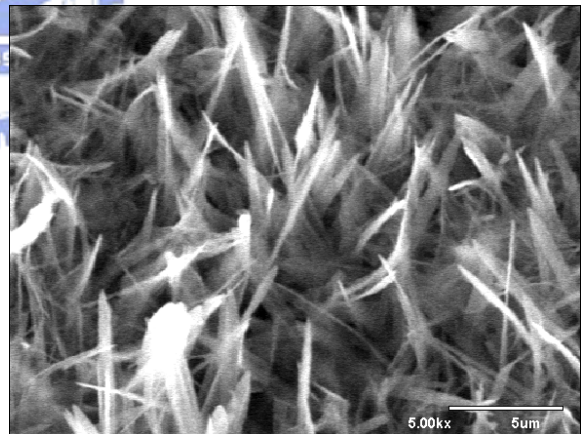


(b)

圖4-3 以 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 25°C 之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片。

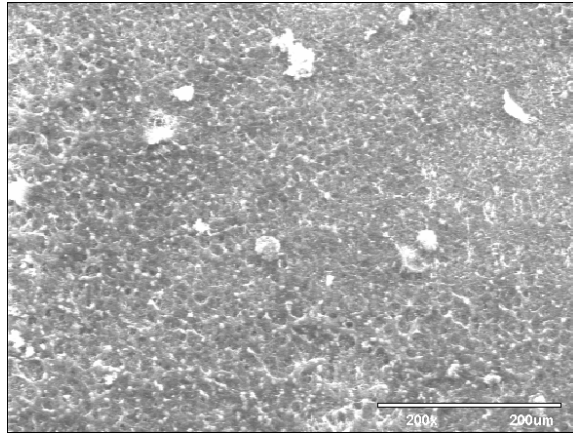


(a)

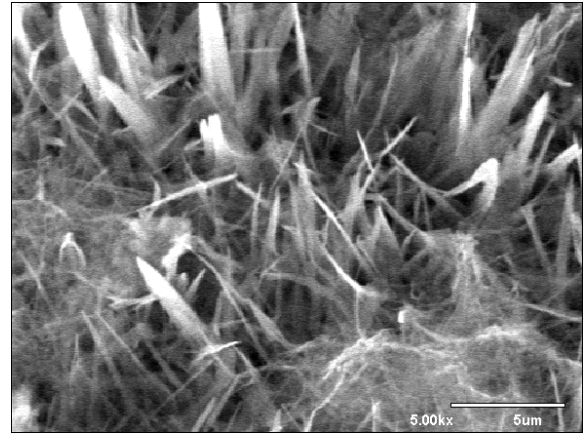


(b)

圖4-4 以 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 65°C 之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片。

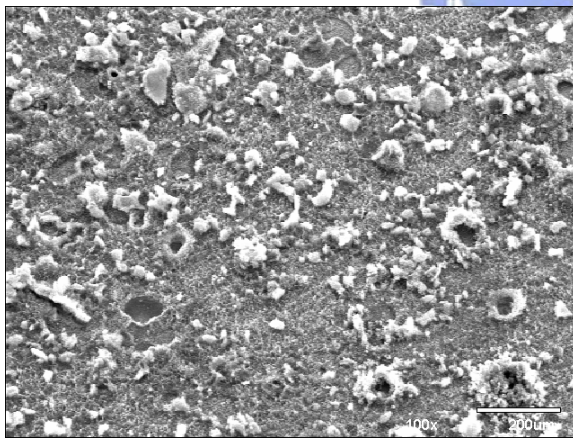


(a)

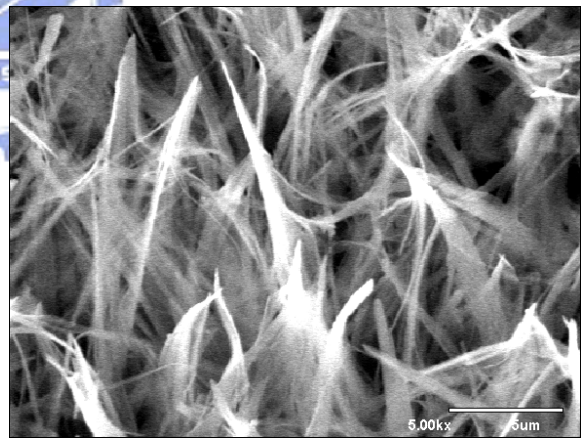


(b)

圖4-5 以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 65°C 之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片。



(a)



(b)

圖4-6 以 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 電流密度、電解液 65°C 之沉積條件之單層HAp鍍層SEM照片。